

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-288792  
(P2009-288792A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009.12.10)

(51) Int.Cl.

**G03G 5/14 (2006.01)**  
**G03G 5/06 (2006.01)**

F 1

G03G 5/14 101F  
G03G 5/06 312  
G03G 5/06 371  
G03G 5/06 380

テーマコード(参考)

2H068

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2009-130197 (P2009-130197)  
 (22) 出願日 平成21年5月29日 (2009.5.29)  
 (31) 優先権主張番号 12/129,977  
 (32) 優先日 平成20年5月30日 (2008.5.30)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 596170170  
 ゼロックス コーポレイション  
 XEROX CORPORATION  
 アメリカ合衆国、コネチカット州 06856、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 45  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (72) 発明者 ジン ウー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウエブスター ブラス キャッスル 28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホスホネット正孔阻止層光導電体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】印刷画像中の残像の発生が最小限に抑えられているかまたは実質的に除かれている実施形態によれば、移動電流 (transfer current) の大きなシステムにおいて許容可能な印刷品質が得られると考えられる光導電体が提供される。

【解決手段】基板と、グラウンドプレーン層と、グラウンドプレーン層上の下引き層と、電荷発生層と、少なくとも1つの電荷輸送層とを含み、下引き層がアミノシランおよびホスホネットを含む光導電体。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

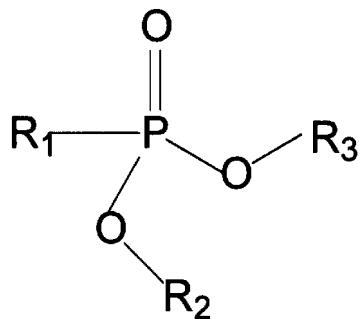
## 【請求項 1】

基板と、グラウンドプレーン層と、前記グラウンドプレーン層上の下引き層と、電荷発生層と、少なくとも1つの電荷輸送層とを含み、前記下引き層がアミノシランおよびホスホネートを含む、光導電体。

## 【請求項 2】

前記アミノシランが前記下引き層の固形全量の50～99.9重量パーセントの量で存在し、前記ホスホネートが前記下引き層の固形全量の0.1～50重量パーセントの量で存在し、前記下引き層中の前記アミノシラン及びホスホネートの合計が固形全量の100パーセントであり、前記アミノシランが3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシリルプロピルエチレンジアミン、トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリス(エチルエトキシ)シラン、p-アミノフェニルトリメトキシシラン、N,N'-ジメチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、メチル[2-(3-トリメトキシシリルプロピルアミノ)エチルアミノ]-3-プロピオネート、(N,N'-ジメチル-3-アミノ)プロピルトリエトキシシラン、N,N-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、およびこれらの混合物のうち少なくとも1つであり、前記電荷輸送層が1層、2層、3層、または4層であり、前記ホスホネートが下記一般式で表され、

## 【化1】



式中、R<sub>1</sub>はアルキルまたはアリールであり、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して、水素、アルキル、およびアリール、並びにそれらの誘導体の少なくとも1つである、請求項1に記載の光導電体。

## 【請求項 3】

前記ホスホネートがN,N-ビス-(2-ヒドロキシルエチル)アミノメタンホスホン酸ジエチルエステル、(メチルチオメチル)ホスホン酸ジエチルエステル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチルエステル、シアノメチルホスホン酸ジエチルエステル、ジ-n-ブチルN,N-ジエチルカルバモイルメチルホスホネート、ジブチルN,N-ジエチルカルバモイルホスホネート、ジエチル(フタルイミドメチル)ホスホネート、ジエチル1-ピロリジンメチルホスホネート、ジエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホネート、モノエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、テトラエチル[4,4'-ビフェニリレン]ビス(メチレン)]ビスホスホネート、ジエチル4-メトキシフェニルホスホネート、テトラエチル[アントラセン-9,10-ジイル]ビス(メチレン)]ビスホスホネート、ジエチルベンジルホスホネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)(メトキシカルボニルメチル)ホ

10

20

30

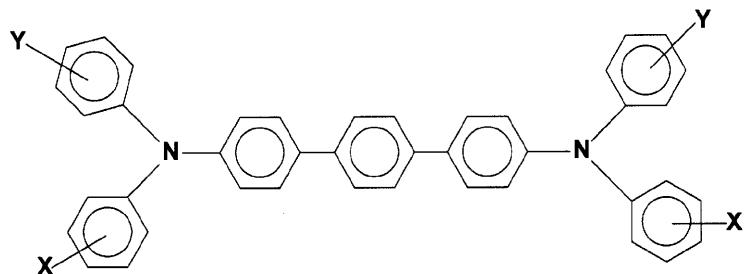
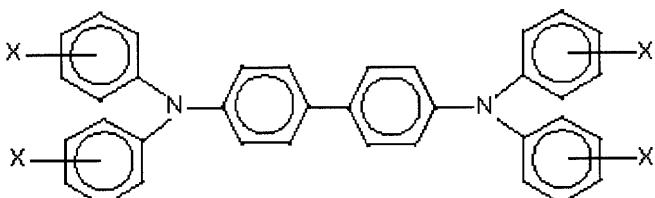
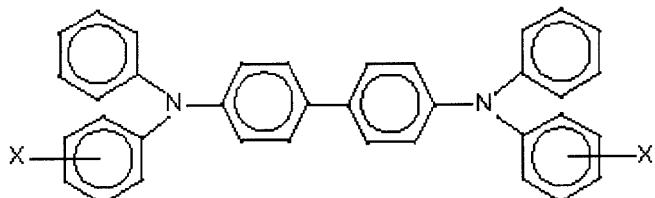
40

50

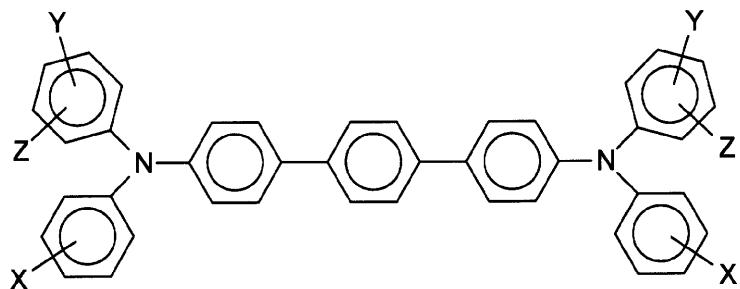
スホネート、ジエチルフェナシルホスホネート、ジエチル（3-クロロベンジル）ホスホネート、ジエチルシアノホスホネート、およびジエチルフェニルホスホネートの少なくとも1つである、請求項1に記載の光導電体。

【請求項4】

前記電荷輸送層が、下記一般式で表される化合物の少なくとも1つを含み、  
【化2】



及び、

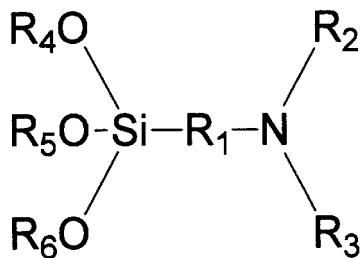


式中、X、Y、Zは独立して、アルキル、アルコキシ、アリール、ハロゲン、およびそれらの混合物からなる群から選択され、前記電荷発生層が、チタニルフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ハロガリウムフタロシアニン、ビスペリレン、およびそれらの混合物の少なくとも1つを含む顔料を含む、請求項1に記載の光導電体。

### 【請求項 5】

前記少なくとも1つの電荷輸送層が電荷輸送成分および樹脂バインダを含み、前記電荷発生層が少なくとも1つの電荷発生顔料および樹脂バインダを含み、前記電荷発生層が前記基板と前記電荷輸送層との間に位置し、前記アミノシランが、下記一般式で表され、

【化3】



式中、 $\text{R}_1$ は炭素数1～25のアルキレン基であり、 $\text{R}_2$ および $\text{R}_3$ は独立して、水素、炭素数1～5のアルキル、炭素数6～36のアリール、およびポリ(アルキレンアミノ)基の少なくとも1つからなる群から選択され、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、および $\text{R}_6$ は独立して、炭素数1～6のアルキル基から選択され、

前記ホスホネートが、 $\text{N}, \text{N}$ -ビス-(2-ヒドロキシルエチル)アミノメタンホスホン酸ジエチルエステル、(メチルチオメチル)ホスホン酸ジエチルエステル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチルエステル、シアノメチルホスホン酸ジエチルエステル、ジ-n-ブチルN,N-ジエチルカルバモイルメチルホスホネート、ジブチルN,N-ジエチルカルバモイルホスホネート、ジエチル(フタルイミドメチル)ホスホネート、ジエチル1-ピロリジンメチルホスホネート、ジエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホネート、モノエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、テトラエチル[4,4'-ビフェニリレン]ビス(メチレン)ビスホスホネート、ジエチル4-メトキシフェニルホスホネート、テトラエチル[アントラセン-9,10-ジイル]ビス(メチレン)ビスホスホネート、ジエチルベンジルホスホネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)(メトキシカルボニルメチル)ホスホネート、ジエチルフェナシルホスホネート、ジエチル(3-クロロベンジル)ホスホネート、ジエチルシアノホスホネート、およびジエチルフェニルホスホネートの少なくとも1つである、請求項1に記載の光導電体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本明細書は正孔阻止層を開示し、より詳細には、例えばアミノシランおよびホスホネートを含む正孔阻止層または下引き層(UCL)を有する光導電体を開示し、前記層は例えば金または金含有化合物のグランドプレーン層等の第1の層上にコーティングまたは付与されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0002】

【特許文献1】米国特許第4,265,990号公報

【特許文献2】米国特許第4,464,450号公報

【特許文献3】米国特許第4,921,769号公報

【特許文献4】米国特許第5,385,796号公報

【特許文献5】米国特許第5,449,573号公報

【特許文献6】米国特許第5,928,824号公報

【特許文献7】米国特許第6,015,645号公報

【特許文献8】米国特許第6,156,468号公報

【特許文献9】米国特許第6,177,219号公報

【特許文献10】米国特許第6,255,027号公報

【特許文献11】米国特許第6,913,863号公報

【特許文献12】米国特許第7,312,007号公報

10

20

30

40

50

【特許文献13】米国特許公開第20070049677号公報

【特許文献14】米国特許公開第20070243476号公報

【特許文献15】米国特許公開第20080008947号公報

【特許文献16】米国特許公開第20080032219号公報

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

実施形態では、開示されている正孔阻止層または下引き層を含む光導電体によって、例えば以下のことが提供される：グラウンドプレーン層から生成する正孔または正電荷の移動の阻止または最小化；優れたサイクル安定性；およびそれによる、特にゼログラフィーによるカラーコピーのカラー印刷の安定性。光導電体の優れたサイクル安定性とは、例えば作成される公知の光放電曲線（P IDC）の変化がほとんどないかまたは最小限であることを意味し、特に光導電体の多数回の放充電サイクル（例えば約20万回の印刷）後、または例えば約8万～20万回のゼログラフィー印刷後において残留電位のサイクルアップがないかまたは最小限であることを意味する。優れたカラー印刷安定性とは、例えばベタ塗り領域の密度が実質的に変化しないかまたは変化が最小限である（特に60パーセントのハーフトーン印刷において）こと、および多数回のゼログラフィー印刷（例えば5万回）後における印刷物間でどの色もムラがないかまたはムラが最小限であることを意味する。

【0004】

更に、実施形態では、開示している光導電体は以下を有すると考えられる：現像した画像（ゼログラフィー画像等）上で、望ましくない残像の発生が最小限であるかまたは実質的に除かれていること（種々の相対湿度における残像発生の改善を含む）；優れたサイクル特性および安定な電気的特性；許容可能な電荷不足スポット（charge deficient spot：CDS）；およびポリカーボネート等の電荷発生性並びに電荷輸送性の樹脂バインダとの共存性。電荷阻止層および正孔阻止層は、一般に「下引き層」と同義に使用される。

【0005】

ゼログラフィーサイクルの露光および現像段階中、トラップされた電子は主に電荷発生層（CGL）と下引き層（UCL）との界面またはその近傍にあり、正孔は主に電荷発生層と電荷輸送層（CTL）との界面またはその近傍に存在する。移動段階中、トラップされた電荷は電場に従って移動することができ、電子はCGL/UCLからCTL/CGLの界面へと、正孔はCTL/CGLからCGL/UCLの界面へと移動することができ、これらは移動性のない深いトラップ部を形成する。その結果、連続画像を印刷するときに、蓄積された電荷によって、現在印刷中の画像の画像密度が変化し、前回の印刷画像が映ってしまう。そこで、下引き層の所望の厚さを犠牲にすることなく感光体への電荷の蓄積を最小限にするかまたは除く必要があり、他の光導電層（電荷発生層等）にUCLが長時間（例えばゼログラフィー画像形成サイクル約1,000,000回分）適切に接着できる必要がある。したがって、下引き層または阻止層に使用されている多数の従来の材料には、印刷の品質特性を悪くする多くの欠点がある。例えば、残像の発生、電荷不足スポット、およびバイアス帯電ロールのリークによるブレークダウンという問題がよく発生する。残像の発生は、光導電体のどこかに電荷が蓄積された結果であると考えられており、電荷が蓄積された結果、連続画像を印刷するときに、蓄積された電荷によって現在印刷中の画像の画像密度が変化し、前回の印刷画像が映ってしまう。

【0006】

本開示の範囲にはまた、本明細書に記載の光導電性デバイスを用いた画像形成方法および印刷方法も含まれる。これらの方法では一般的に、画像形成部材上に静電潜像を形成し、その画像を、熱可塑性樹脂、着色剤（顔料等）、電荷添加剤、表面添加剤等を含むトナー組成物で現像する。

【0007】

10

20

30

40

50

実施形態では、本明細書に開示されている光導電体は、例えば約400～約900ナノメートル、特に約650～約850ナノメートルの波長領域に感受性であり、したがって、ダイオードレーザーを光源として選択することができる。

#### 【0008】

本明細書に記載の、印刷画像中の残像の発生が最小限に抑えられているかまたは実質的に除かれている実施形態によれば、移動電流(transferring current)の大きなシステムにおいて許容可能な印刷品質が得られると考えられる光導電体が提供される。

#### 【0009】

本明細書に開示されている実施形態はまた、基板と、グラウンドプレーン層と、該グラウンドプレーン層(特に金または金含有グラウンドプレーン)上に設けられたまたは付与された本明細書に記載の下引き層と、電荷発生層と、該電荷発生層上に形成された電荷輸送層と、を含む光導電体；並びに基板と、グラウンドプレーン層と、該グラウンドプレーン層上に設けられた、アミノシランおよびホスホネートを含む下引き層であって、金グラウンドプレーンの正孔阻止、CDSの最小化、光導電体の優れたサイクル安定性を提供し、したがってゼログラフィー印刷の色安定性を提供するように主に機能する下引き層と、を含む光導電体を包含する。

10

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

本開示の態様は、基板と、グラウンドプレーン層と、該グラウンドプレーン層上の、アミノシランおよびホスホネートを含む下引き層と、電荷発生層と、少なくとも1つの電荷輸送層と、を含む光導電体；基板と、グラウンドプレーン層と、該グラウンドプレーン層上の、アミノシランおよびホスホネートの混合物を含む下引き層と、電荷発生層と、電荷輸送層と、を含む光導電体；支持基板と、グラウンドプレーン層と、アミノシランおよびホスホネートの混合物を含む正孔阻止層と、電荷発生層と、電荷輸送層と、を順番に含み、上記ホスホネートがN,N-ビス-(2-ヒドロキシルエチル)アミノメタンホスホン酸ジエチルエステル、(メチルチオメチル)ホスホン酸ジエチルエステル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチルエステル、シアノメチルホスホン酸ジエチルエステル、ジ-n-ブチルN,N-ジエチルカルバモイルメチルホスホネート、ジブチルN,N-ジエチルカルバモイルホスホネート、ジエチル(フタルイミドメチル)ホスホネート、ジエチル1-ピロリジンメチルホスホネート、ジエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホネート、モノエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、テトラエチル[4,4'-ビフェニリレン]ビス(メチレン)]ビスホスホネート、ジエチル4-メトキシフェニルホスホネート、テトラエチル[アントラセン-9,10-ジイル]ビス(メチレン)]ビスホスホネート、ジエチルベンジルホスホネート、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)(メトキシカルボニルメチル)ホスホネート、ジエチルフェナシルホスホネート、ジエチル(3-クロロベンジル)ホスホネート、ジエチルシアノホスホネート、およびジエチルフェニルホスホネートからなる群から選択される、剛性ドラム型光導電体またはフレキシブル光導電体；基板と、該基板上の、アミノシランおよびホスホネートを含む下引き層と、電荷発生層と、少なくとも1つの電荷輸送層(ここで少なくとも1つとは、例えば1～約7、1～約5、1～約3、1、または2つの層のことである)と、を含む光導電体；支持基板と、金のグラウンドプレーン層と、該グラウンドプレーン層上の、アミノシランおよびホスホネートの混合物を含む下引き層と、電荷発生層と、電荷輸送層と、を含む光導電体；非導電性基板等の支持基板と、該支持基板上のグラウンドプレーン層と、アミノシランおよびホスホネートを含む正孔阻止層と、電荷発生層と、電荷輸送層とを順番に含む、剛性ドラム型またはフレキシブルベルト型光導電体；基板と、グラウンドプレーン層と、本明細書に記載の丈夫な下引き層と、下引き層上に形成させた少なくとも1つの画像形成層(電荷発生層および1または複数の電荷輸送層等)と、を含む光導電性部材または光導電性デバイス；電荷発生層が電

20

30

40

50

荷輸送層と基板の間に位置し、該層が樹脂バインダを含む、光導電体；少なくとも基板層、グラウンドプレーン層、下引き層（ここで該下引き層は基板と該下引き層上に順番に付与された電荷発生層および電荷輸送層との間にある）を通常含む、電子写真画像形成部材に関する。

## 【0011】

金または金含有化合物の他のグラウンドプレーン層の例としては、アルミニウム、チタン、チタン／ジルコニウム、および他の公知の化合物が含まれる。金属グラウンドプレーンの厚さは約10～約100ナノメートルである。具体的には、実施形態におけるグラウンドプレーンの厚さは約20～約50ナノメートル、より具体的には厚さ約35ナノメートルであり、チタンまたはチタン／ジルコニウムのグラウンドプレーンの厚さは、例えば約10～約30ナノメートル、より具体的には厚さ約20ナノメートルである。  
10

## 【0012】

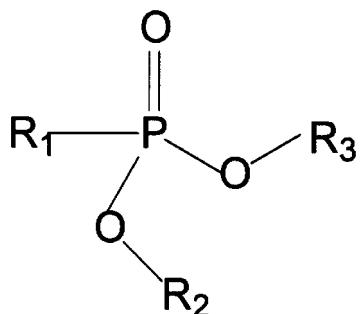
実施形態の下引き層は、アミノシランおよびホスホネートの混合物の他に、多数の好適な公知の成分を含んでもよい。

## 【0013】

ホスホネートの例としては、次の構造／式

## 【0014】

## 【化1】



20

## 【0015】

（式中、R<sub>1</sub>はアルキルまたはアリール、およびそれらの誘導体であり、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>はそれぞれ独立して水素、アルキル、またはアリール、およびそれらの誘導体である。）で表すことができるものがある。R<sub>1</sub>の例としては、N,N-ビス-(2-ヒドロキシリルエチル)アミノメタン、メチルチオメチル、2-ヒドロキシエチル、シアノメチル、N,N-ジエチルカルバモイルメチル、N,N-ジエチルカルバモイル、フタルイミドメチル、1-ピロリジンメチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル、2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル、4-メトキシフェニル、ベンジル、メトキシカルボニルメチル、フェナシル、3-クロロベンジル、フェニル、シアノが含まれる。R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の例としては、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、フェニル、2,2,2-トリフルオロエチルが含まれる。  
30

30

## 【0016】

ホスホネートの具体例としては、N,N-ビス-(2-ヒドロキシリルエチル)アミノメタンホスホン酸ジエチルエステル、(メチルチオメチル)ホスホン酸ジエチルエステル、2-ヒドロキシエチルホスホン酸ジメチルエステル、シアノメチルホスホン酸ジエチルエステル、ジ-n-ブチルN,N-ジエチルカルバモイルメチルホスホネート、ジブチルN,N-ジエチルカルバモイルホスホネート、ジエチル(フタルイミドメチル)ホスホネート、ジエチル1-ピロリジンメチルホスホネート、ジエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾリル)ホスホネート、モノエチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、テトラエチル[4,4'-ビフェニリレン]ビス  
40

40

50

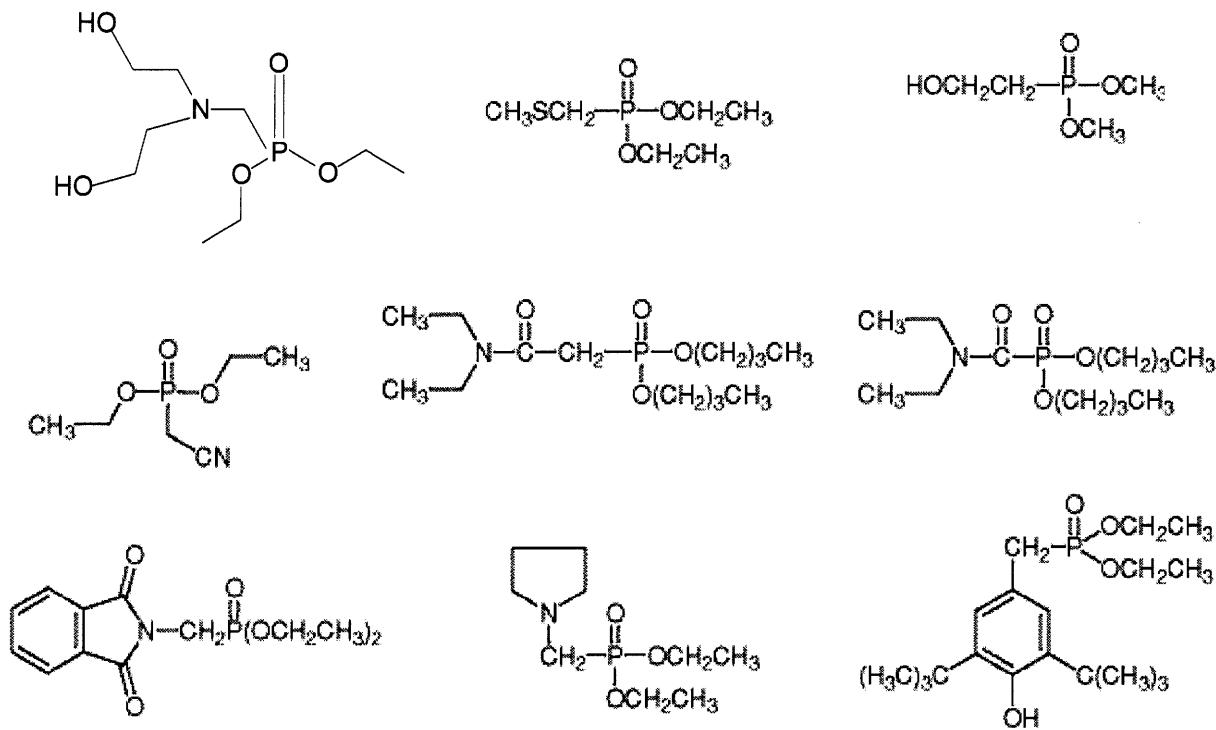
(メチレン) ] ビスホスホネート、ジエチル 4 - メトキシフェニルホスホネート、テトラエチル [ アントラセン - 9 , 10 - ジイルビス (メチレン) ] ビスホスホネート、ジエチルベンジルホスホネート、ビス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) (メトキシカルボニルメチル) ホスホネート、ジエチルフェナシルホスホネート、ジエチル (3 - クロロベンジル) ホスホネート、ジエチルシアノホスホネート、ジエチルフェニルホスホネートが含まれる。

## 【0017】

実施形態では、下引き層中に存在するホスホネートは次の式 / 構造の少なくとも 1 つで表される。

## 【0018】

## 【化2】

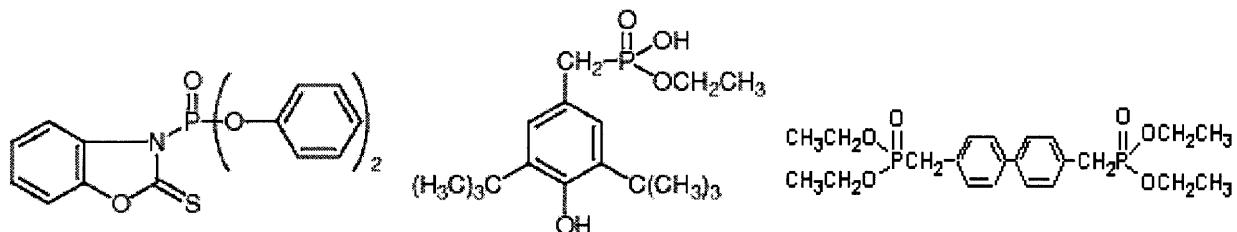


10

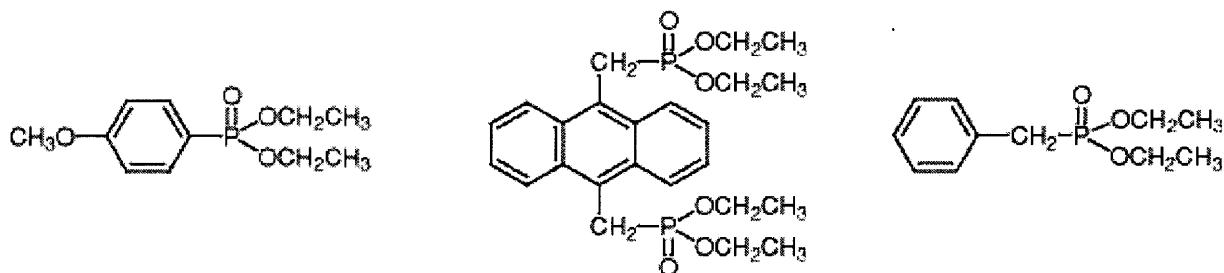
20

30

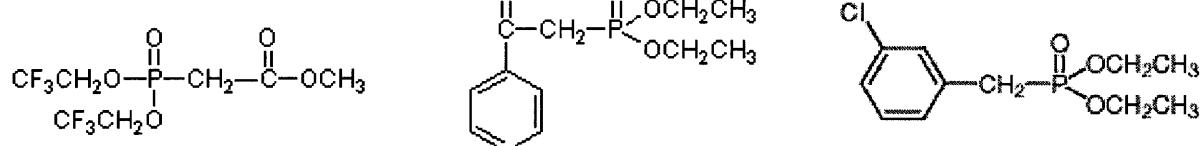
【化3】



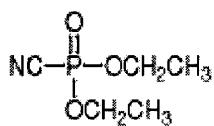
10



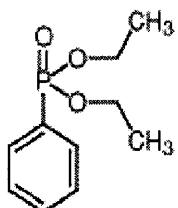
20



30



および

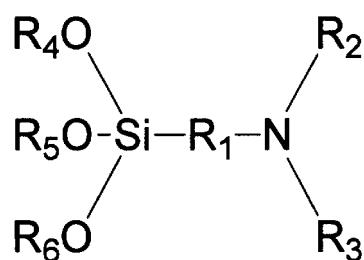


【0019】

正孔阻止層に含まれるアミノシランの例としては、次の構造 / 式で表すことができるものがある。

【0020】

【化4】



40

【0021】

式中、 $R_1$ は、例えば炭素数1～約25の、アルキレン基であり、 $R_2$ および $R_3$ は独立して、水素、例えば炭素数1～約5、より具体的には炭素数約3の、アルキル；フェニル基およびポリ(エチレン等のアルキレンアミノ)基等の、例えば炭素数約6～約36個のアリールの少なくとも1つからなる群から選択され、 $R_4$ 、 $R_5$ 、および $R_6$ は独立して、例えば炭素数1～約6、より具体的には炭素数約4の、アルキル基から選択される。

【0022】

50

アミノシランの具体例としては、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N , N - ジメチル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシリルプロピルエチレンジアミン、トリメトキシシリルプロピルエチレンジアミン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、N - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリス(エチルエトキシ)シラン、p - アミノフェニルトリメトキシシラン、N , N' - ジメチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - メチルアミノプロピルトリエトキシシラン、メチル[2 - (3 - トリメトキシシリルプロピルアミノ)エチルアミノ] - 3 - プロピオネート、(N , N' - ジメチル - 3 - アミノ)プロピルトリエトキシシラン、N , N - ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、およびこれらの混合物が含まれる。更により具体的なアミノシラン材料として、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン(-APS)、N - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、(N , N' - ジメチル - 3 - アミノ)プロピルトリエトキシシラン、およびこれらの混合物がある。

10

## 【0023】

アミノシランを、最終的な下引きコーティング用の溶液または分散液に加える前に、加水分解して加水分解シラン溶液を生成させてもよい。アミノシランの加水分解中、アルコキシ基等の加水分解性基は水酸基で置換される。加水分解シラン溶液のpHは、硬化性について優れた特性が得られるように、また電気的に安定させるために、調整することができる。溶液のpHは、例えば約4～約10、より具体的には約7～約8を選択することができる。加水分解シラン溶液のpHの調整は、一般的には有機酸または無機酸等の、いずれの好適な材料で達成される場合がある。典型的な有機酸または無機酸としては、酢酸、クエン酸、ギ酸、水素ヨウ化物、リン酸、ケイフッ酸、p - トルエンスルホン酸が含まれる。

20

## 【0024】

種々の量のホスホネートを正孔阻止層に含めることができ、正孔阻止層中の全固形成分に対して、例えば約0.1～約50重量パーセント、約1～約40重量パーセント、または約5～約30重量パーセント含めてもよく、その際、アミノシランは例えば約50～約99.9重量パーセント、約60～約99重量パーセント、または約70～約95重量パーセントであり、この2つの成分の合計は約100%となる。正孔阻止層の厚さは任意の好適な値でよく、例えば約0.01～約1ミクロン、約0.02～約0.5ミクロン、約0.03～約0.2ミクロンである。

30

## 【0025】

下引き層または正孔阻止層に多くのポリマーバインダ、例えばポリビニルブチラール樹脂等のポリアセタール樹脂、メラミン樹脂等のアミノプラスチック樹脂、またはそれらの樹脂混合物を更に含めることもでき、これらの樹脂または樹脂混合物は主に、アミノシランとホスホネートの混合物および下引き層に存在し得るその他公知の好適な成分を分散せんように機能する。

40

## 【0026】

## ポリマーバインダの例

実施形態では、下引き層の成分としてアミノプラスチック樹脂を選択してもよい。アミノプラスチック樹脂とは、例えば、窒素含有物質とホルムアルデヒドから作製されるアミノ樹脂の一種であり、ここで窒素含有物質としては、例えばメラミン、尿素、ベンゾグアナミン、およびグリコールウリルが含まれる。下引き層中のバインダとしてはまた、メラミンとホルムアルデヒドから調製されるアミノ樹脂とみなされる、メラミン樹脂も含まれる。メラミン樹脂は種々の商標名、例えばCYMEL(登録商標)、BEEETLE(商標)、DYNOMIN(商標)、BECKAMINE(商標)、UFR(商標)、BAKELITE(商標)、ISOMIN(商標)、MELAICAR(商標)、MELBRITE(商標)

50

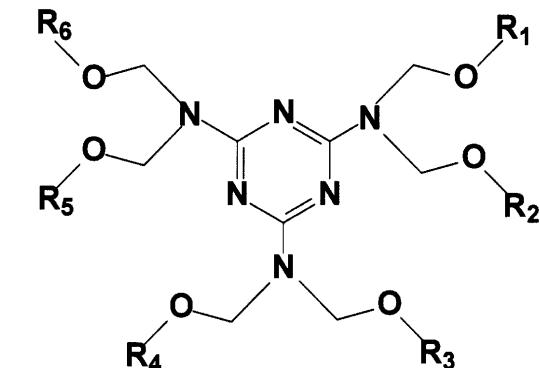
)、M E L M E X (商標)、M E L O P A S (商標)、R E S A R T (商標)、およびU L T R A P A S (商標)で知られているが、これらに限定されるものではない。本明細書において、尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドから作られるアミノ樹脂である。尿素樹脂は種々の商標名、例えばC Y M E L (登録商標)、B E E T L E (商標)、U F R M (商標)、D Y N O M I N (商標)、B E C K A M I N E (商標)、およびA M I R E M E (商標)で知られているが、これらに限定されるものではない。

## 【0027】

種々の実施形態で、メラミン樹脂は以下の式で表すことができる。

## 【0028】

## 【化5】



10

20

## 【0029】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、およびR<sub>6</sub>はそれぞれ独立して水素原子、または例えば炭素数1～約8の、より具体的には炭素数1～約4の、アルキル鎖を表す。実施形態では、メラミン樹脂は水溶性、分散性、または非分散性である。メラミン樹脂の具体例としては、高アルキル化／アルコキシ化、部分アルキル化／アルコキシ化、または混合アルキル化／アルコキシ化メラミン樹脂；メチル化、n-ブチル化、またはイソブチル化メラミン樹脂；C Y M E L (登録商標) 350、9370等の高メチル化メラミン樹脂；C Y M E L (登録商標) 323、327等のメチル化高イミノメラミン樹脂（部分メチロール化および高アルキル化）；C Y M E L (登録商標) 373、370等の部分メチル化メラミン樹脂（高メチロール化および部分メチル化）；C Y M E L (登録商標) 1130、324等の高固体混合エーテルメラミン樹脂；C Y M E L (登録商標) 1151、615等のn-ブチル化メラミン樹脂；C Y M E L (登録商標) 1158等のn-ブチル化高イミノメラミン樹脂；およびC Y M E L (登録商標) 255-10等のイソ-ブチル化メラミン樹脂が含まれる。C Y M E L (登録商標) メラミン樹脂はC Y T E C I n d u s t r i e s社から市販されており、更により具体的には、メラミン樹脂はメチル化ホルムアルデヒド-メラミン樹脂、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、ヘキサメチロールメラミン樹脂、アルコキシアルキル化メラミン樹脂（メトキシメチル化メラミン樹脂等）、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、およびこれらの混合物からなる群から選択することができる。

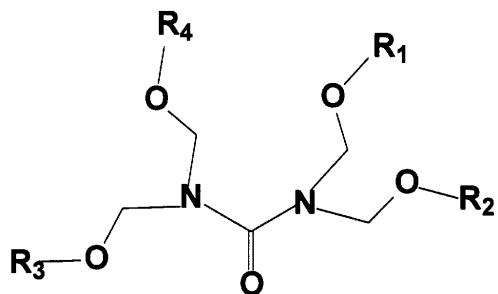
30

40

## 【0030】

下引き層の尿素樹脂バインダの例は、以下の式で表すことができる；

## 【化6】



10

## 【0031】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して水素原子、例えば炭素数1～約8または炭素数1～4の、アルキル鎖を表し、尿素樹脂は水溶性、分散性、または非分散性であってもよい。尿素樹脂は、高アルキル化／アルコキシ化、部分アルキル化／アルコキシ化、または混合アルキル化／アルコキシ化されたものであってよく、より具体的には、尿素樹脂はメチル化、n-ブチル化、またはイソブチル化ポリマーである。尿素樹脂の具体例としては、CYMEL（登録商標）U-65、U-382等のメチル化尿素樹脂；CYMEL（登録商標）U-1054、UB-30-B等のn-ブチル化尿素樹脂；CYMEL（登録商標）U-662、UI-19-I等のイソブチル化尿素樹脂が含まれる。CYMEL（登録商標）尿素樹脂はCYTEC Industries社から市販されている。

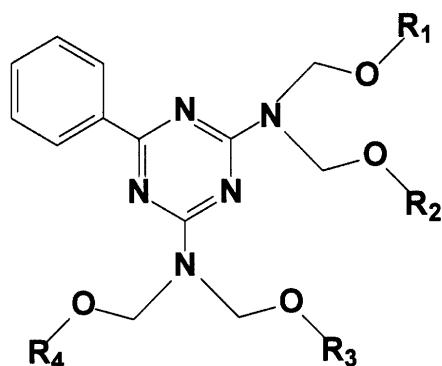
20

## 【0032】

ベンゾグアナミンバインダ樹脂の下引き層の例は、以下の式で表すことができる。

## 【0033】

## 【化7】



30

## 【0034】

式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立して、水素原子または本明細書に記載のアルキル鎖を表す。実施形態では、ベンゾグアナミン樹脂は水溶性、分散性、または非分散性である。ベンゾグアナミン樹脂は、高アルキル化／アルコキシ化、部分アルキル化／アルコキシ化、または混合アルキル化／アルコキシ化材料であってよい。ベンゾグアナミン樹脂の具体例としては、メチル化、n-ブチル化、またはイソブチル化されたものが含まれ、このようなベンゾグアナミン樹脂の例はCYMEL（登録商標）659、5010、5011である。CYMEL（登録商標）のベンゾグアナミン樹脂はCYTEC Industries社から市販されている。ベンゾグアナミン樹脂の例としては、一般にベンゾグアナミンとホルムアルデヒドから作られるアミノ樹脂を含むものであってよい。ベンゾグアナミン樹脂は種々の商標名、例えばCYMEL（登録商標）、BEEBLE（商標）、およびUFORIMATE（商標）で知られているが、これらに限定されるものではない。グリコールウリル樹脂はグリコールウリルとホルムアルデヒドから得られるアミノ樹脂であり、種々の商標名、例えばCYMEL（登録商標）およびPOWERLINK（商標）で知られているが、これらに限定されるものではない。アミノプラスチ樹脂

40

50

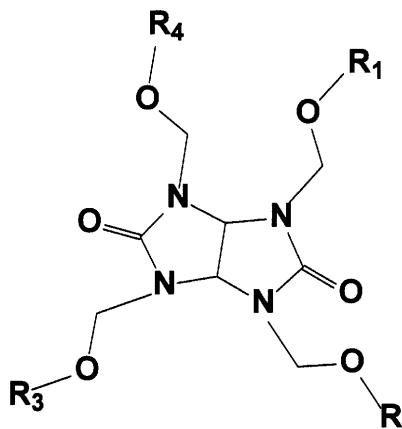
は、高アルキル化または部分アルキル化されたものであってよい。

【0035】

以下の式はグリコールウリル樹脂下引バインダの例である。

【0036】

【化8】



10

【0037】

式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立して、水素原子、または本明細書に記載の、例えば炭素数 1 ~ 約 8、または炭素数 1 ~ 約 4 の、アルキル鎖を表す。グリコールウリル樹脂は水溶性、分散性、または非分散性であってよい。グリコールウリル樹脂の例としては、高アルキル化 / アルコキシ化、部分アルキル化 / アルコキシ化、または混合アルキル化 / アルコキシ化されたものがふくまれ、より具体的にはグリコールウリル樹脂は、メチル化、n - プチル化、またはイソブチル化されていてもよい。グリコールウリル樹脂の具体例としては CYMEL (登録商標) 1170、1171 が含まれる。CYMEL (登録商標) グリコールウリル樹脂は CYTEC Industries 社から市販されている。

20

【0038】

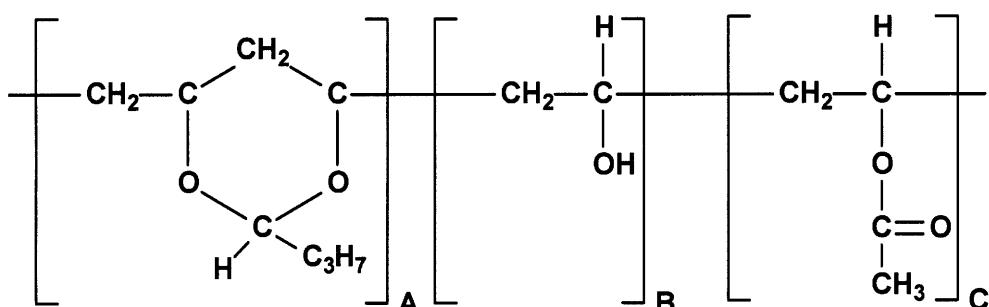
実施形態では、ポリアセタール樹脂の正孔阻止層または下引き層バインダには、アルデヒドとアルコールの周知の反応により生成するポリビニルブチラールが含まれる。アルコール 1 分子をアルデヒド 1 分子に加えるとヘミアセタールが生成する。ヘミアセタールはその本質的な不安定性のため、ほとんど単離されず、別のアルコール 1 分子と更に反応して安定なアセタールを生成する。ポリビニルアセタールは、アルデヒドとポリビニルアルコールから調製される。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルの加水分解により生じるアセテート基および水酸基を種々の割合で含有する高分子量樹脂である。アセタール反応の条件および使用する特定のアルデヒドおよびポリビニルアルコールの濃度は、所定の比率の水酸基、アセテート基、およびアセタール基を含むポリマーを形成するように調整される。ポリビニルブチラールは以下の式で表すことができる。

30

【0039】

【化9】

40



【0040】

50

ポリビニルブチラール( A )、ポリビニルアルコール( B )、およびポリ酢酸ビニル( C )の比率は調整され、これらは分子上にランダムに分布する。ポリビニルブチラール( A )のモルパーセントは約 50 ~ 約 95 であり、ポリビニルアルコール( B )のモルパーセントは約 5 ~ 約 30 であり、ポリ酢酸ビニル( C )のモルパーセントは約 0 ~ 約 10 である。ビニルブチラール( A )に加えて、ビニルイソブチラール( D )、ビニルプロピラール( E )、ビニルアセトアセタール( vinyl acetacetal )( F )、ビニルホルマル( G )等、その他のビニルアセタールが分子中に存在してもよい。1 分子中の全モノマー単位の総モルパーセントは約 100 である。

#### 【 0041 】

正孔阻止層のポリビニルブチラールの例としては、BUTVAR( 商標 ) B - 72 ( M<sub>w</sub> = 170,000 ~ 250,000, A = 80, B = 17.5 ~ 20, C = 0 ~ 2.5 )、B - 74 ( M<sub>w</sub> = 120,000 ~ 150,000, A = 80, B = 17.5 ~ 20, C = 0 ~ 2.5 )、B - 76 ( M<sub>w</sub> = 90,000 ~ 120,000, A = 88, B = 11 ~ 13, C = 0 ~ 1.5 )、B - 79 ( M<sub>w</sub> = 50,000 ~ 80,000, A = 88, B = 10.5 ~ 13, C = 0 ~ 1.5 )、B - 90 ( M<sub>w</sub> = 70,000 ~ 100,000, A = 80, B = 18 ~ 20, C = 0 ~ 1.5 )、および B - 98 ( M<sub>w</sub> = 40,000 ~ 70,000, A = 80, B = 18 ~ 20, C = 0 ~ 2.5 )、以上は全て Solutia 社 ( St. Louis, MO ) から市販；S - LEC( 商標 ) BL - 1 ( 重合度 = 300, A = 63 ± 3, B = 37, C = 3 )、BM - 1 ( 重合度 = 650, A = 65 ± 3, B = 32, C = 3 )、BM - S ( 重合度 = 850, A > = 70, B = 25, C = 4 ~ 6 )、BX - 2 ( 重合度 = 1,700, A = 45, B = 33, C = 20 )、以上は全て積水化学工業株式会社 ( 東京、日本 ) から市販、が含まれる。

#### 【 0042 】

正孔阻止層は、単一の樹脂バインダを含んでもよく、バインダの混合物 ( 例えば 2 ~ 約 7 種類の樹脂の混合物 ) 等を含んでもよく、混合物の場合、パーセントで表した各樹脂の量は、混合物が第 1 の樹脂および第 2 の樹脂を約 100 重量パーセント含むか、第 1 、第 2 、および第 3 の樹脂を約 100 重量パーセント含むかにより変わる。

#### 【 0043 】

実施形態では、下引き層は有機顔料、有機色素等の種々の着色剤を含んでもよい。着色剤は、約 0.5 ~ 約 20 重量パーセント、より具体的には 1 ~ 約 12 重量パーセント等の、種々の好適な量を選択することができる。

#### 【 0044 】

##### 光導電体層の例

光導電体についての節は前記出願と同じであり、再び言及する必要はないであろう。光導電性基板層の厚さは、経済的検討事項、電気的特性等の多くの要因に依存する。このため、光導電性基板層のは、例えば約 500 ~ 約 2,000 ミクロン、約 300 ~ 約 700 ミクロン等、3,000 ミクロンを超える実質的な厚さでもよく、または最小限の厚さであってもよい。実施形態では、光導電性基板層の厚さは約 75 ミクロン ~ 約 300 ミクロンまたは約 100 ~ 約 150 ミクロンである。

#### 【 0045 】

基板は、不透明、実質的に透明、その他多くの好適な公知の形態が可能であり、また、必要とされる機械的特性を有する任意の好適な材料が含まれてよい。したがって、基板は、無機組成物または有機組成物等の、非電気導電性または電気導電性の材料の層を含んでもよい。非電気導電性材料としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン等、この目的のために公知の種々の樹脂を使用することができ、これらは薄いウェブ ( thin web ) のように柔軟性である。電気導電性基板は任意の好適な金属、例えばアルミニウム、ニッケル、スチール、銅等であってよく、また、炭素、金属粉末等、または電気導電性有機材料等の電気導電性材料を充填した、前述のポリマー材料であってもよい。電気絶縁性基板または電気導電性基板は、エンドレスフレキシブルベルト、ウェブ、剛性シリンダー、シート等の形態であってよい。基板層の厚さは、所望の強度、

10

20

30

30

40

50

経済的検討事項等の多くの要因に依存する。ドラムについては、本明細書で参照している同時係属出願に開示されているように、基板層の実質的な厚さは、例えば数センチ (many centimeters)までの相当な厚さであってもよく、1ミリメートル未満の最小限の厚さであってもよい。同様に、フレキシブルベルトは、最終的な電子写真デバイスに悪影響を与えるなければ、例えば約250マイクロメートルの実質的な厚さであってもよく、約50マイクロメートル未満の最小限の厚さであってもよい。基板層が導電性でない実施形態において、電気導電性コーティングによって基板層の表面に電気導電性を付与してもよい。この導電性コーティングの厚さは、光学的透明性、所望の柔軟性の程度、および経済的要因に依存してかなり広範囲にわたって変わり得る。

## 【0046】

10

基板の実例は、本明細書に記載されており、より具体的には本開示の画像形成部材に選択される基板である。この基板は不透明であっても実質的に透明であってもよく、また、チタンを含有する市販のポリマーであるMYLAR（登録商標）等の無機または有機ポリマー材料といった絶縁性材料層および、半導電性表面層を有する有機または無機材料（例えば上に配置された酸化インジウムスズ若しくはアルミニウム）またはアルミニウム、クロム、ニッケル、黄銅等の導電性材料の層を含んでもよい。基板は柔軟性、シームレス、または剛性であってよく、プレート、円筒形ドラム、巻物（scroll）、エンドレスフレキシブルベルト等の多くの異なる形状であってよい。実施形態では、基板はシームレスフレキシブルベルトの形態である。いくつかの状況では、特に基板がフレキシブル有機ポリマー材料である場合、例えばMAKROLON（登録商標）として市販されているポリカーボネート材料等のカーリング防止層を基板の裏にコーティングすることが望ましい場合がある。

20

## 【0047】

20

実施形態の電荷発生層は、例えば多くの公知の電荷発生顔料を含む。電荷発生顔料としては、例えばV型ヒドロキシガリウムフタロシアニン、IV型またはV型のチタニルフタロシアニンまたはクロロガリウムフタロシアニン；VMCH（Dow Chemical社から入手可能）等のポリ（塩化ビニル-co-酢酸ビニル）コポリマーまたはポリカーボネート等の樹脂バインダが含まれる。一般的に、電荷発生層は、金属フタロシアニン、金属不含フタロシアニン、アルキルヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ペリレン、特にビス（ベンズイミダゾ）ペリレン、チタニルフタロシアニン等、より具体的にはバナジルフタロシアニン、V型ヒドロキシガリウムフタロシアニン、無機成分（セレン、セレン合金、三方晶セレン等）等の、公知の電荷発生顔料を含んでもよい。電荷発生顔料は、電荷輸送層に選択した樹脂バインダと同様な樹脂バインダに分散させてもよいし、あるいは樹脂バインダが存在しなくてもよい。一般的に、電荷発生層の厚さは、他の層の厚さ、電荷発生層中に含まれる電荷発生材料の量等の多くの要因に依存する。したがって、電荷発生層の厚さは、例えば約0.05ミクロン～約10ミクロンであってもよく、より具体的には、例えば電荷発生組成物が約30～約75体積パーセントの量で存在するとき、約0.25ミクロン～約2ミクロンであってもよい。実施形態における電荷発生層の最大の厚さは、感光性、電気的性質、機械的検討事項等の要因に主に依存する。電荷発生層バインダ樹脂は、種々の好適な量、例えば約1～約50重量パーセント、より具体的には約1～約10重量パーセントであってよく、この樹脂は、ポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルカルバゾール）、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリ（塩化ビニル）、ポリアクリレートおよびポリメタクリレート、塩化ビニルと酢酸ビニルのコポリマー、フェノール樹脂、ポリウレタン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン等の多くの公知のポリマーから選択することができる。デバイスの既にコーティングされている他の層を実質的に乱さないか悪影響を与えないコーティング溶剤を選択することが望ましい。しかし、一般的に、約10体積パーセント～約95体積パーセントの樹脂系バインダに約5体積パーセント～約90体積パーセントの電荷発生顔料が分散されるか、約70体積パーセント～約80体積パーセントの樹脂系バインダ組成物に約20体積パーセント～約30体積パ

30

40

50

ーセントの電荷発生顔料が分散される。ある実施形態では、約92体積パーセントの樹脂系バインダ組成物に約8体積パーセントの電荷発生顔料が分散される。電荷発生層用のコーティング溶剤の例としては、ケトン、アルコール、芳香族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、エーテル、アミン、アミド、エステルが含まれる。溶剤の具体例としては、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ブタノール、アミルアルコール、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ブチルアセテート、エチルアセテート、メトキシエチルアセテートが含まれる。

## 【0048】

10

電荷発生層は、セレンおよびセレンとヒ素、テルル、ゲルマニウム等との合金のアモルファス膜；水素化アモルファスシリコン；並びに真空蒸着または真空堆積により作製された、シリコンとゲルマニウム、炭素、酸素、窒素等との化合物を含んでもよい。電荷発生層はまた、膜を形成するポリマーバインダ中に分散されて、溶剤コーティング技術により作製される、結晶性セレンおよびその合金の無機顔料；ⅠⅠ属～ⅥⅠ属の化合物；並びにキナクリドン、ジブロモアンタントロン顔料、ペリレン、ペリノンジアミン等の多環式顔料、多核式芳香族キノン、ビス-、トリス-、およびテトラキス-アゾを含むアゾ顔料等の有機顔料を含んでもよい。

## 【0049】

20

電荷発生層成分のマトリックスとして選択することができるポリマーバインダ材料の例としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアリールエーテル、ポリアリールスルホン、ポリブタジエン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリメチルペンテン、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ポリイミド、アミノ樹脂、フェニレンオキシド樹脂、テレフタル酸樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリスチレンとアクリロニトリルのコポリマー、ポリ(塩化ビニル)、塩化ビニルと酢酸ビニルのコポリマー、アクリレートコポリマー、アルキド樹脂、セルロース膜形成剤(cel lul osic film formers)、ポリ(アミドイミド)、スチレンブタジエンコポリマー、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、酢酸ビニル-塩化ビニリデンコポリマー、スチレン-アルキド樹脂、ポリ(ビニカルバゾール)、等の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が含まれる。これらのポリマーはブロックコポリマー、ランダムコポリマー、または交互コポリマーであってもよい。

## 【0050】

30

電荷発生層コーティング混合物を混合して、その後、基板、より具体的には正孔阻止層や他の層に塗布するために、スプレー法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、巻線ロッドコーティング法(wire wound rod coating)、真空昇華等の従来から公知の種々の好適なプロセスを選択することができる。いくつかの方法では、電荷発生層をドットパターンまたはラインパターンに作成してもよい。溶剤でコーティングされた層の溶剤除去は、オープン乾燥、赤外線照射乾燥、風乾等の任意の公知の従来技術で行うことができる。本開示の実施形態のUCL(下引き層)上への電荷発生層のコーティングは、電荷発生層の最終的な乾燥厚さが本明細書に記載されている厚さとなるように行うことができ、例えば約40～約150で約1～約90分乾燥した後に例えば約0.01～約30ミクロンとなるように行うことができる。より具体的には、例えば約0.1～約30ミクロンまたは約0.5～約2ミクロンの厚さの電荷発生層を、基板上又は基板と電荷輸送層との間の、他の表面上等に塗布するかまたは付与することができる。電荷発生層を塗布する前に、正孔阻止層またはUCLをグラウンドプレーン層に塗布してもよい。

## 【0051】

40

公知の好適な接着層を光導電体に含めてもよい。典型的な接着層材料としては、例えば

50

ポリエステル、ポリウレタン等が含まれる。接着層の厚さは種々に変わり得るが、実施形態では、例えば約0.05マイクロメートル(500オングストローム)～約0.3マイクロメートル(3,000オングストローム)である。接着層は、スプレー法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、巻線ロッドコーティング法、グラビアコーティング法、バードアプリケータコーティング法等によって正孔阻止層上に付与することができる。付与したコーティングの乾燥は、例えばオープン乾燥、赤外線照射乾燥、風乾等によって行うことができる。通常正孔阻止層と電荷発生層に接触している、または正孔阻止層と電荷発生層の間に位置している、設けられていてもよい接着層として、コポリエステル、ポリアミド、ポリ(ビニルブチラール)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル等を含む種々の公知の物質を選択することができる。この接着層の厚さは、例えば約0.001ミクロン～約1ミクロンまたは約0.1～約0.5ミクロンである。必要に応じて、前記接着層は、例えば本開示の実施形態において更に望ましい電気的特性および光学的特性を提供するために、例えば約1～約10重量パーセントの好適で効果的な量の導電性粒子および非導電性粒子(酸化亜鉛、二酸化チタン、窒化シリコン、カーボンブラック等)を含んでもよい。

10

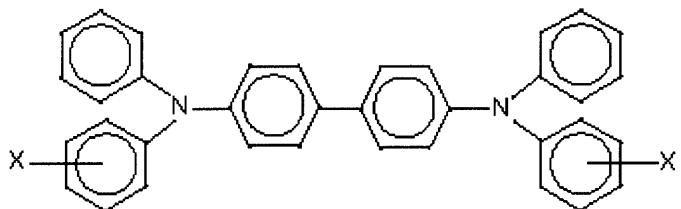
## 【0052】

電荷輸送層には、多くの電荷輸送材料、特に公知の正孔輸送分子を選択することができ、その例としては以下の式／構造のアリールアミンを含み、この電荷輸送層の厚さは一般的に約5ミクロン～約75ミクロン、より具体的には約10ミクロン～約40ミクロンである。

20

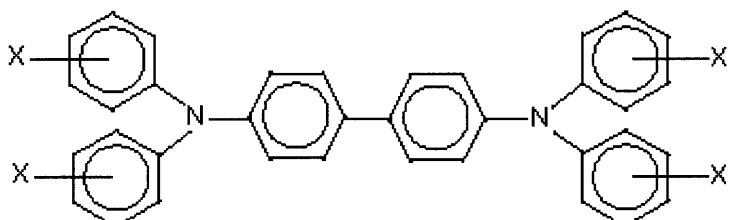
## 【0053】

## 【化10】



及び

30



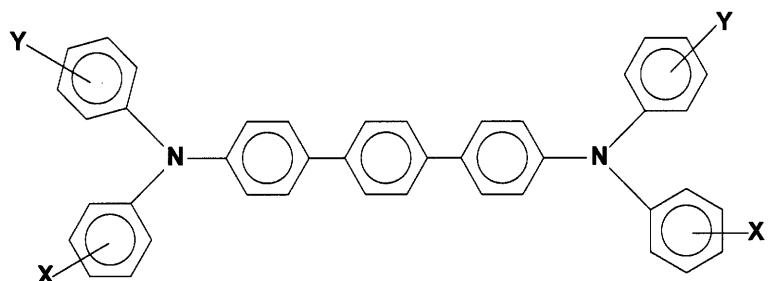
## 【0054】

式中、Xはアルキル、アルコキシ、およびアリール等の、好適な炭化水素；ハロゲン、またはその混合物、特にC<sub>1</sub>およびC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>からなる群から選択される置換基である。並びに次式で表される分子。

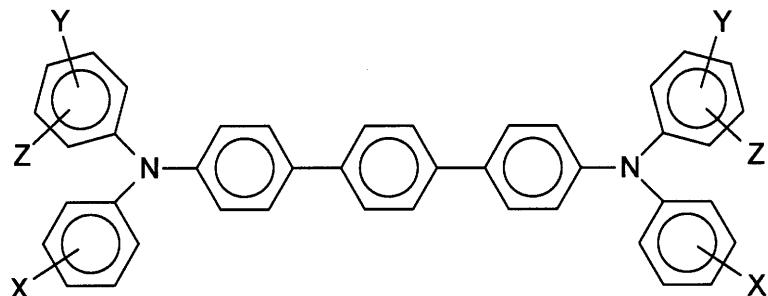
40

## 【0055】

## 【化11】



及び



## 【0056】

式中、X、Y、およびZは、独立してアルキル、アルコキシ、若しくはアリール等の炭化水素；ハロゲン、またはその混合物等、好適な置換基であり、YまたはZのうちの少なくとも1つは存在する。アルキルおよびアルコキシは、例えば1～約25個の炭素原子、より具体的には1～約12個の炭素原子を含む（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルおよび相当するアルコキシド）。アリールは、フェニル等の6～約36個の炭素原子を含んでもよい。ハロゲンとしては、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物等が含まれる。実施形態では、置換アルキル、置換アルコキシ、および置換アリールを選択することもできる。少なくとも1つの電荷輸送とは、例えば1個まで、1～約7、1～約4、1～約2個のことを意味する。

## 【0057】

アリールアミンの具体例としては、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(アルキルフェニル)-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミン（ここでアルキルは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等からなる群から選択される。）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ハロフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（ここでハロ置換基はクロロ置換基である。）、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジ-p-トリル-[p-テルフェニル]-4,4''-ジアミン、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジ-m-トリル-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジ-o-トリル-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス(4-イソプロピルフェニル)-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス-(2-エチル-6-メチルフェニル)-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン、N,N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N,N'-ビス-(2,5-ジメチルフェニル)-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-クロロフェニル)-[p-テルフェニル]-4,4'''-ジアミン等が含まれる。例えばその開示全体を参照により本明細書に引用したものとする米国特許第4,921,773号および同第4,464,450号に参照する、その他公知の電荷輸送層用の分子を選択してもよい。

## 【0058】

1または複数の電荷輸送層に選択されるバインダ材料の例としては、ポリカーボネート

、ポリアリーレート、アクリレートポリマー、ビニルポリマー、セルロースポリマー、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ(シクロオレフィン)、エポキシ、およびこれらのランダムコポリマーまたは交互コポリマーが含まれ、より具体的には、ポリ(4,4'-イソプロピリデン-ジフェニレン)カーボネート(ビスフェノール-A-ポリカーボネートとも呼ばれる)、ポリ(4,4'-シクロヘキシリジンジフェニレン)カーボネート(ビスフェノール-Z-ポリカーボネートとも呼ばれる)、ポリ(4,4'-イソプロピリデン-3,3'-ジメチル-ジフェニル)カーボネート(ビスフェノール-C-ポリカーボネートとも呼ばれる)等のポリカーボネートが含まれる。実施形態では、電気的に不活性なバインダは、分子量が約20,000～約100,000または好ましくは分子量M<sub>w</sub>が約50,000～約100,000のポリカーボネート樹脂を含む。一般的に、輸送層は約10～約75重量パーセントの電荷輸送材料、より具体的には約35パーセント～約50パーセントの電荷輸送材料を含む。

10

## 【0059】

1または複数の電荷輸送層、より具体的には、電荷発生層に接触している第1の電荷輸送層、およびその上のトップ電荷輸送オーバーコート層または第2の電荷輸送オーバーコート層は、膜を形成する電気的に不活性なポリマー、例えばポリカーボネート、に溶解しているかまたは分子的に分散されている電荷輸送小分子を含んでもよい。実施形態において、「溶解している」とは、例えば、小分子がポリマーに溶解して均一相を形成している溶液を形成することを意味する。「実施形態において分子的に分散されている」とは、例えば、ポリマー中に小分子が分子スケールで分散されている、ポリマー中に分散されている電荷輸送分子を意味する。種々の電荷輸送小分子または電気的活性小分子を、1または複数の電荷輸送相に選択することができる。実施形態では、電荷輸送とは、例えば、電荷発生相で生成した自由電荷が輸送層を横断して輸送されることを可能にするモノマーとしての電荷輸送分子を意味する。

20

## 【0060】

所望であれば、電荷輸送層中の電荷輸送材料に、ポリマー電荷輸送材料、または小分子電荷輸送材料とポリマー電荷輸送材料との組合せを含めてもよい。

## 【0061】

例えば側方電荷移動(lateral charge migration; LCM)の抵抗改善を可能にするために、複数の電荷輸送層または少なくとも1つの電荷輸送層に必要に応じて導入してもよい成分または材料の例として、テトラキスマチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)メタン(IRGANOX(商標)1010; Ciba Speciality Chemicals社から入手可能)、ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、並びにその他SUMILIZER(商標)BHT-R、MDP-S、BBM-S、WX-R、NW、BP-76、BP-101、GA-80、GM、およびGS(住友化学株式会社から入手可能)、IRGANOX(商標)1035、1076、1098、1135、1141、1222、1330、1425WL、1520L、245、259、3114、3790、5057、および565(Ciba Specialties Chemicals社から入手可能)、ADEKA STAB(商標)AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80、AO-330(旭電化工業株式会社から入手可能)等のヒンダードフェノール系酸化防止剤; SANOL(商標)LS-2626、LS-765、LS-770、およびLS-744(三共株式会社から入手可能)、TINUVIN(商標)144および622LD(Ciba Specialties Chemicals社から入手可能)、MARK(商標)LA57、LA67、LA62、LA68、およびLA63(旭電化工業株式会社から入手可能)、SUMILIZER(商標)TPS(住友化学株式会社から入手可能)等のヒンダードアミン系酸化防止剤; SUMILIZER(商標)TP-D(住友化学株式会社から入手可能)等のチオエーテル系酸化防止剤; MARK(商標)2112、PEP-8、PEP-24G、PEP-36、329K、およびHP-10(旭電化工業株式会社から入手可能)等の亜リン

30

40

50

酸エステル系酸化防止剤；ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン(BDETPM)、ビス-[2-メチル-4-(N-2-ヒドロキシエチル-N-エチル-アミノフェニル)]-フェニルメタン(DHTPM)等その他の分子、が含まれる。電荷輸送層の少なくとも1つに含まれる酸化防止剤の重量パーセントは、約0～約20重量パーセント、約1～約10重量パーセント、または約3～約8重量パーセントである。

#### 【0062】

実施形態における電荷輸送層それぞれの厚さは、例えば約10～約75マイクロメートル、約15～約50マイクロメートルであるが、実施形態でこの範囲外の厚さを選択することもできる。電荷輸送層は、正孔輸送層上の静電荷が、その上の静電潜像の形成および保持を防止するのに十分な割合の照射がない場合には伝導されない程度に、絶縁体であるべきである。一般的に、電荷輸送層と電荷発生層の厚さの比率は約2：1～約200：1、場合によっては400：1であってもよい。電荷輸送層は、意図された使用領域において可視光または可視線を実質的に吸収しないが、光導電層または電荷発生層で生成した正孔の注入を可能にし、この正孔を輸送して活性層表面上の表面電荷を選択的に放電することを可能にするという点で、電気的に「活性」である。

10

#### 【0063】

選択する連続電荷輸送層の厚さは、使用するシステム中の帯電器(バイアス帯電ロール)、クリーニング器(ブレードまたはウェブ)、現像器(ブラシ)、移動器(バイアス移動ロール)等の摩耗性に依存し、約10マイクロメートルまで可能である。実施形態では、各電荷輸送層の厚さは、例えば約1マイクロメートル～約5マイクロメートルとすることができる。オーバーコートトップ電荷輸送層コーティング混合物を混合して、その後光導電体に塗布するために、種々の好適な従来技術を使用することができる。典型的な塗布技術としては、スプレー法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、巻線ロッドコーティング法等が含まれる。付与したコーティングの乾燥は、オープン乾燥、赤外線照射乾燥、風乾等、任意の好適な従来技術で行うことができる。本開示の乾燥オーバーコート層は、画像形成中に正孔を輸送すべきであり、遊離キャリア濃度が高過ぎないべきである。オーバーコート層中の遊離キャリア濃度は、暗減衰を増大させる。

20

#### (実施例)

#### 【0064】

30

#### 比較例1

ジルコニウム/チタンのグラウンドプレーン層の調製は、0.02ミクロン厚のジルコニウム/チタン金属層を、厚さ3.5ミルの2軸延伸ポリエチレンナフタレート基板(KALEDEX(商標)2000)上に真空スペッタリングまたは真空蒸着することで行った。

#### 【0065】

続いて、その上に、グラビアアプリケータまたは押し出しコータを用いて、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(-APS)50グラムと、水41.2グラムと、酢酸15グラムと、変性アルコール684.8グラムと、ヘプタン200グラムとを含む正孔阻止層溶液を塗布した。次いで、この層を強制エアドライヤー内で120°で約1分間乾燥させた。得られた正孔阻止層の乾燥厚さは0.04ミクロンであった。次いで、この正孔阻止層上に、グラビアアプリケータまたは押し出しコータを用いて湿式コーティングを塗布することで、接着層を付与した。この接着層は、テトラヒドロフラン/モノクロロベンゼン/塩化メチレンの体積比60:30:10混合物中に、溶液総重量に対して0.2重量パーセントのコポリエステル接着剤(ARDEL D100(商標)、Toyota Hsutsu社から入手可能)を含むものであった。次いで、接着層をコータの強制エアドライヤー内で120°で約1分間乾燥させた。得られた接着層の乾燥厚さは0.02ミクロンであった。

40

#### 【0066】

電荷発生層分散液の調製は、4オンスのガラスボトルに、公知のポリカーボネートIU

50

PILON 200（商標）（PCZ-200；重量平均分子量20,000；三菱ガス化学株式会社から入手可能）0.45グラムとテトラヒドロフラン50ミリリットルとを導入することで行った。この溶液に、ヒドロキシガリウムフタロシアニン2.4グラムと直径1/8インチ（3.2ミリメートル）のステンレス鋼粒（stainless steel shot）300グラムとを加えた。次いで、この混合物をポールミルに8時間かけた。その後、2.25グラムのPCZ-200をテトラヒドロフラン46.1グラムに溶解させ、上記ヒドロキシガリウムフタロシアニン分散液に加えた。次いでこのスラリーをシェイカーに10分間置いた。その後、得られた分散液を、上記接着層界面にバードアブリケータを用いて塗布し、湿潤厚さ0.50ミルの電荷発生層を形成させた。電荷発生層を強制エアオーブン中で120度1分間乾燥させ、厚さ0.8ミクロンの乾燥した電荷発生層を形成した。

10

## 【0067】

(A) 次いで電荷発生層を1層の電荷輸送層でコーティングした。この電荷輸送層は、褐色瓶にN,N'-ビス(メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TBD)とM<sub>w</sub>平均分子量約120,000の公知のビスフェノールAポリカーボネットであるポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニル)カーボネット(MAKROLON(登録商標)5705としてFarbenfabriken Bayer A.G.社から市販)とを重量比50/50で導入することで調製した。次いで、得られた混合物を塩化メチレンに溶かし、固形分(solid)を15.6重量パーセント含む溶液を得た。この溶液を電荷発生層に塗布して、乾燥(120度、1分間)後の厚さが29ミクロンの電荷輸送層コーティングを形成させた。このコーティングプロセスの間、湿度は30パーセント以下、例えば25パーセントであった。

20

## 【0068】

(B) 別の実施形態では、得られた電荷発生層をその後、2重の電荷輸送層でコーティングした。第1の電荷輸送層は、褐色瓶にN,N'-ビス(メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TBD)とM<sub>w</sub>平均分子量約120,000の公知のビスフェノールAポリカーボネットであるポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニル)カーボネット(MAKROLON(登録商標)5705として、Farbenfabrik en Bayer A.G.社から市販)とを重量比50/50で導入することで調製した。次いで、得られた混合物を塩化メチレンに溶かし、固形分を15.6パーセント含む溶液を得た。この溶液を電荷発生層に塗布し、乾燥(120度、1分間)後の厚さが14.5ミクロンの電荷輸送層コーティングを形成させた。このコーティングプロセスの間、湿度は30パーセント以下、例えば25パーセントであった。

30

## 【0069】

次いで、第2パス(pass)において、上記の第1パス電荷輸送層(CTL)に第2トップ電荷輸送層をオーバーコートした。トップ電荷輸送層溶液は、褐色瓶にN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンと平均分子量が約50,000～約100,000の公知のポリカーボネット樹脂であるMAKROLON(登録商標)5705(Farbenfabrik en Bayer A.G.社から市販)とを重量比0.35:0.65で導入することで調製した。次いで、得られた混合物を塩化メチレンに溶かし、固形分を15重量パーセント含む溶液を得た。この溶液を、2ミルのバードバー(Bird bar)を用いて、電荷輸送層のボトム層に塗布し、乾燥(120度、1分間)後の厚さが14.5ミクロンのコーティングを形成させた。このコーティングプロセスの間、湿度は15パーセント以下であった。2層のCTLの合計の厚さは29ミクロンであった。

40

## 【0070】

## 比較例2

上記比較例1の(A)および(B)のプロセスを以下の点のみ変更して行うことで2種類の光導電体2(A)および2(B)を作製した。すなわちジルコニア/チタングラウンドプレーンの代わりに、厚さ3.5ミルの2軸延伸ポリエチレンナフタレート基板(K

50

A L E D E X (商標) 2 0 0 0 ) 上に真空スパッタリングまたは真空蒸着により堆積させた、0.035ミクロンの金グラウンドプレーンを選択した。

#### 【0071】

##### 実施例 I

比較例 2 (A) のプロセスを以下の点のみ変更して行うことで光導電体を作製した；正孔阻止層溶液に 10 重量パーセントの N , N - ビス - ( 2 - ヒドロキシリエチル ) アミノメタンホスホン酸ジエチルエステルを更に加えることにより正孔阻止層を調製し、得られた厚さ 0.04 ミクロンの正孔阻止層を金グラウンドプレーン ( 0.035 ミクロン ) 上にコーティングし、乾燥 ( 120 、 1 分間 ) させた。

#### 【0072】

##### 実施例 I I

比較例 2 (A) のプロセスを以下の点のみ変更して行うことで光導電体を作製した；正孔阻止層溶液に 20 重量パーセントのジエチル ( フタルイミドメチル ) ホスホネートを更に加えることにより正孔阻止層溶液を調製し、得られた厚さ 0.04 ミクロンの正孔阻止層を金グラウンドプレーン ( 0.035 ミクロン ) 上にコーティングし、乾燥 ( 120 、 1 分間 ) させた。

#### 【0073】

##### 実施例 I I I

実施例 I および I I のプロセスを以下の点のみ変更して行うことで、多数の光導電体を作製した；正孔阻止層に、N , N - ビス - ( 2 - ヒドロキシリエチル ) アミノメタンホスホン酸ジエチルエステルまたはジエチル ( フタルイミドメチル ) ホスホネートの代わりに、10 重量パーセントの ( メチルチオメチル ) ホスホン酸ジエチルエステル、2 - ヒドロキシリエチルホスホン酸ジメチルエステル、シアノメチルホスホン酸ジエチルエステル、ジ - n - ブチル N , N - ジエチルカルバモイルメチルホスホネート、ジブチル N , N - ジエチルカルバモイルホスホネート、ジエチル 1 - ピロリジンメチルホスホネート、ジエチル 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、ジフェニル ( 2 , 3 - ジヒドロ - 2 - チオキソ - 3 - ベンゾオキサゾリル ) ホスホネート、モノエチル 3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、テトラエチル [ 4 , 4 ' - ピフェニリレンビス ( メチレン ) ] ビスホスホネート、ジエチル 4 - メトキシフェニルホスホネート、テトラエチル [ アントラセン - 9 , 10 - ディルビス ( メチレン ) ] ビスホスホネート、ジエチルベンジルホスホネート、ビス ( 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル ) ( メトキシカルボニルメチル ) ホスホネート、ジエチルフェナシルホスホネート、ジエチル ( 3 - クロロベンジル ) ホスホネート、ジエチルシアノホスホネート、またはジエチルフェニルホスホネートを含ませた。

#### 【0074】

##### 電気的特性試験

上記の比較例 1 (A) および 2 (A) 並びに実施例 I および I I で作製した光導電体を、1 回の帯電 - 除電サイクルに続けて 1 回の帯電 - 露光 - 除電サイクルの順で行う光放電サイクルが得られる設定したスキャナを用いて試験した。サイクルと共に光強度を漸増させて、測定した種々の露光強度における感光性および表面電位から一連の光放電特性 ( P I D C ) 曲線を得た。また、表面電位を漸増させながら一連の帯電 - 除電サイクルを行い種々の電圧に対する電荷密度曲線を描き、更なる電気的特性を得た。スキャナには、種々の表面電位で一定の電圧を荷電するように設定したスコロトロンを取り付けた。これら 2 種類の光導電体を、一連のニュートラルデンシティーフィルターを調整することで露光強度を漸増させながら、表面電位 500 ボルトで試験した。露光光源は 780 ナノメートルの発光ダイオードであった。ゼログラフィーのシミュレーションは、乾燥条件 ( 相対湿度 10 パーセント、22 ) に環境が調節された遮光チャンバーで行った。

#### 【0075】

上記で作製した光導電体は、実質的に同様な P I D C を示した。したがって、正孔阻止層または下引き層へのホスホネートの導入は光導電体の電気的特性に悪影響を与えないかっ

10

20

30

40

50

た。

### 【0076】

#### 電荷不足スポット(CDS)の測定

上記で引用した米国特許第6,008,653号および同第6,150,824号は、電子写真画像形成部材中における表面電位の電荷パターンをフローティングプローブを用いて検出する方法を開示している。フローティングプローブマイクロ欠陥スキャナ法(FPS: Floating Probe Micro Defect Scanner)は、電子写真画像形成部材中の表面電位電荷パターンを検出する非接触式の方法である。このスキャナは以下のものを備える：外側シールド電極を有する容量性プローブ(capacitive probe)であって、前記外側シールド電極がプローブを画像形成表面に近接かつ離間するように維持してプローブと画像形成表面との間に気体を有する平行平板コンデンサを形成させる、容量性プローブ；容量性プローブと画像形成表面の間の相対移動を確立する、プローブに光学的に接続されたプローブ増幅器；およびプローブと画像形成表面の距離を実質的に一定に保つ浮動固定具。プローブと画像形成表面とが相互に通過する相対移動に先だって、画像形成表面に定電圧電荷を印加し、プローブを、ブレーカダウンを防止するために、画像形成表面の平均表面電位が約+/-300ボルトの範囲内で同期にバイアスし、プローブで表面電位の変動を測定し、この表面電位の変動をプローブと画像形成表面の距離の変動について補正し、補正された電圧値を基準電圧値と比較して、電子写真画像形成部材の電荷パターンを検出する。この方法は、高分解能容量性プローブと、バイアス電圧増幅器に結合された低空間分解能静電電圧計と、プローブおよび電圧計に離間して容量結合した画像形成表面を有する画像形成部材と、を備えた非接触式走査システムを用いて行われてもよい。プローブは、同軸の外側ファラデー・シールド電極によって囲まれかつそのシールド電極から絶縁された内側電極を備え、この内側電極は光結合増幅器(opto-coupled amplifier)に接続され、ファラデー・シールドはバイアス電圧増幅器に接続されている。電荷不足スポットを測定するためには、20ボルトの閾値が一般に選択される。上記で作製した光導電体(比較例1(A)および2(A)、実施例IおよびII)を、前述のFPS技術を用いてCDSカウントを測定した。結果は表1の通りである。

### 【0077】

#### 【表1】

表1

	グラウンドプレーン	CDS(カウント/cm <sup>2</sup> )
比較例1(A):アミノシラン正孔阻止層	Ti/Zr	18
比較例2(A):アミノシラン正孔阻止層	金	132
実施例I:アミノシラン/ホスホネート正孔阻止層	金	25
実施例II:アミノシラン/ホスホネート正孔阻止層	金	19

### 【0078】

アミノシラン正孔阻止層は、Ti/Zrグラウンドプレーンからの正孔を阻止するのに十分であり、CDSカウントが低く、具体的には比較例1(A)で約18カウント/cm<sup>2</sup>であった。しかし、同じ正孔阻止層でも、金グラウンドプレーンからの正孔を阻止するには不十分であり、CDSカウントが高く、具体的には比較例2(A)で約132カウント/cm<sup>2</sup>であった。

### 【0079】

10

20

30

40

50

金グラウンドプレーンについて、アミノシラン正孔阻止層にホスホネットを導入した場合、上記データによれば、正孔阻止が向上した。その結果、上記のアミノシラン正孔阻止層にホスホネットを導入する（実施例ⅠおよびⅡ）ことによって、CDSカウントはそれぞれ約25および19カウント/ $\text{cm}^2$ に減少した。これは比較例1（A）のTi/Zrグラウンドプレーン上に堆積させたアミノシラン正孔阻止層にほぼ匹敵する。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA37 AA39 AA44 AA50 BA05 BA12 BA36 BA39  
BA58 BA60 FA18